

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-261259

⑬ Int. Cl.⁴
C 04 B 35/16

識別記号

庁内整理番号
7412-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全15頁)

⑮ 発明の名称 低膨脹セラミックスとその製造方法

⑯ 特 願 昭60-102385

⑰ 出 願 昭60(1985)5月14日

⑱ 発 明 者 渡 辺 敬 一 郎 名古屋市中区栄1丁目22番31号 コーポラティブ仲ノ町ハ
ウス4E
⑲ 発 明 者 松 久 忠 彰 春日井市押沢台4丁目3番の4
⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号
㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 低膨脹セラミックスとその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. P_2O_5 を2%未満含有し、主たる結晶相がコージュライト相からなり、開気孔率が25%以下であり、25~800℃の間の熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下であることを特徴とする低膨脹セラミックス。
2. 化学組成で8.0~20.5重量%の MgO と、24.0~45.0重量%の Al_2O_3 と、40.5~61.0重量%の SiO_2 と、2.0重量%未満の P_2O_5 とを含有する特許請求の範囲第1項記載の低膨脹セラミックス。
3. 直径が5 μm 以上の細孔の総細孔容積が0.06cc/g以下である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の低膨脹セラミックス。
4. コージュライト相の Mg が Zn 及び/又は Fe により10モル%以下置換された特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の低膨脹セラ

ミックス。

5. 7.5~20重量%の MgO と、22.0~44.3重量%の Al_2O_3 と、37.0~60.0重量%の SiO_2 と2.0~10.0重量%の P_2O_5 を含有する化学組成のバッチを調製し、このバッチを成形し、成形体を焼成し、焼成体を酸処理して主として P_2O_5 を選択的に除去することを特徴とする低膨脹セラミックスの製造方法。
6. P_2O_5 として磷酸アルミニウム、磷酸マグネシウム、磷酸亜鉛及び磷酸鉄から成る群から選択した P_2O_5 源を用い、 MgO 、 Al_2O_3 及び SiO_2 としてブルーサイト、マグネサイト、タルク、粘土、アルミナ及び水酸化アルミニウムから成る群から選択した MgO 源、 Al_2O_3 源及び SiO_2 源の何れか一者以上を用いる特許請求の範囲第5項記載の製造方法。
7. MgO 源が平均粒径5 μm 以下である特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は低膨脹セラミックスに関するもので、更にくわしくは、緻密質で耐熱衝撃性、気密性、さらに耐熱性にも優れたコーゼライト系緻密質低膨脹セラミックスに関するものである。

(従来の技術)

近年工業技術の進歩に伴い、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた材料の要求が増加している。セラミックスの耐熱衝撃性は、材料の熱膨脹率、熱伝導率、強度、弾性率、ポアソン比等の特性に影響されると共に、製品の大きさや形状、さらに加熱、冷却状態即ち熱移動速度にも影響される。

耐熱衝撃性に影響するこれらの諸因子のうち特に熱膨脹係数の寄与率が大であり、とりわけ、熱移動速度が大であるときには熱膨脹係数のみに大きく左右されることが知られており、耐熱衝撃性に優れた低膨脹材料の開発が強く望まれている。

従来比較的膨脹率の低いセラミック材料として、コーゼライトが知られているが、一般にコーゼ

ライトは、緻密焼結化が難しく、特に室温から800℃までの熱膨脹係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるような低膨脹性を示すコーゼライト素地では、カルジア、アルカリ、カリ、ソーダのような融剤となるべき不純物量を極めて少量に限定する必要があるためガラス相が非常に少なく多孔質になる。特に近年自動車排気ガス浄化用触媒担体として使用されているコーゼライト質ハニカム構造体は、室温から800℃までの熱膨脹係数が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを必要とするため、不純物の少ないタルク、カオリン、アルミナ等の原料が使用され、コーゼライト焼結体の気孔率はせいぜい25~45%の範囲のものしか得られない。

従ってこのようなコーゼライトセラミックスを例えば、ハニカム構造にして回転蓄熱式熱交換体に応用した場合、その開気孔率が大きいためハニカム構造体貫通孔を形成する隔壁表面の気孔、特に連通気孔を通して加熱流体と熱回収側流体との相互間に流体のリークが発生し、熱交換効率及び熱交換体が使用されるシステム全体の効率が低

下する重大な欠点を有している。また、ターボチャージャーローターのハウジングエキゾーストマニホールド等に応用した場合、開気孔率が大きいため、圧力の高い空気が漏れてしまい重大な欠点となる。このようなことから耐熱衝撃性に優れた、低膨脹で緻密質なコーゼライトセラミックスが強く望まれていた。

本発明の目的は、熱膨脹係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下と低膨脹で開気孔率が15%以下の緻密なコーゼライト系セラミックスおよびその製造法を提供しようとするものである。

従来緻密なコーゼライトセラミックスを得る方法としては、コーゼライト組成のバッチ調合物を熔融して成形後、結晶化処理を行い、ガラスセラミックス化する方法が知られている。例えば、1977年発行の「ジャーナル・オブ・ザ・カナディアン・セラミック・ソサエティ」第46巻に掲載されたトッピングとマースィの論文は、コーゼライトの SiO_2 の20重量%以内を AlPO_4 で置換したものを提案している。同論文によれば、 AlPO_4 を添

加した原料主成分を1600℃で融解後冷却したコーゼライトガラスを生成し、再加熱後冷却してコーゼライトの結晶を生成させている。得られるコーゼライトは緻密であるが、析出するコーゼライト結晶相の配向を制御できないため熱膨脹係数が小さいものでも $2.15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と未だ大きい欠点がある。

特開昭59-13741号公報と特開昭59-92943号公報の発明は、 Y_2O_3 又は ZnO を添加した主原料成分に B_2O_3 及び/又は P_2O_5 を添加し、焼成して得た結晶化ガラス成分を2~7 μ に微粉砕してガラスフリットとし、所要形状に成形後、再度焼成結晶化させてなる結晶化ガラス体を提案している。このものは熱膨脹係数が $2.4 \sim 2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きい欠点がある。

コーゼライトセラミックスが低膨脹性を示す理由は、例えば昭和50年(1975年)5月27日にアーウィン・エム・ラッチマン他に与えられた「アニソトロピック・コーゼライトモノリス」という名称の米国特許第3,885,977号明細書(対応日

本出願：特開昭50-175612号公報）に開示されているように、板状粘土、積層粘土に起因する平面的配向により、焼成後のコーージェライトセラミックスが、配向して形成されるためであり、このためガラスセラミックス化による緻密質コーージェライトでは $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上の高い熱膨張係数となる。

(問題点を解決するための手段)

本発明の低膨張セラミックスは、 P_2O_5 を2%未満含有し、主たる結晶相がコーージェライト相となり、開気孔率が25%以下であり、25~800℃の間の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

好適な化学組成は、8.0~20.5重量%の MgO と、24.0~45.0重量%の Al_2O_3 と、40.5~61.0重量%の SiO_2 と、2.0重量%未満の P_2O_5 とを含有するものである。

直径が5 μm 以上の細孔の総細孔容積は約0.06 cc/g以下である。

コーージェライト相の Mg は Zn 及び Fe の何れか一方又は双方により10モル%以下置換された鉄コーージェライト、亜鉛コーージェライト又は鉄亜鉛コーージェライトであっても良い。

本発明の低膨張セラミックスは、7.5~20重量%の MgO と、22.0~44.3重量%の Al_2O_3 と、37.0~60.0重量%の SiO_2 と2.0~10.0重量%の P_2O_5 を含有する化学組成のバッチを調製し、このバッチを成形し、成形体を焼成し、焼成体を酸処理して主として P_2O_5 を選択的に除去することによって製造される。

P_2O_5 として磷酸アルミニウム、磷酸マグネシウム、磷酸亜鉛及び磷酸鉄から成る群から選択した P_2O_5 源を用いると好適である。

MgO 、 Al_2O_3 及び SiO_2 として、ブルーサイト、マグネサイト、タルク、粘土、アルミナ及び水酸化アルミニウムから成る群から選択した MgO 源、 Al_2O_3 源及び SiO_2 源の何れか一者以上を用いると好適である。

MgO 源の平均粒径は5 μm 以下であることが好ましい。

(作用)

本発明はコーージェライトの低膨張性を維持しつつ、緻密化する。

(実施例)

以下本発明を例につきさらに詳細に説明する。

実施例1~13と参考例14~22

後掲の第1表に記載する調合割合に従って予め粒度調整したブルーサイト、マグネサイト、タルク、アルミナ、水酸化アルミニウム、粘土、磷酸アルミニウム、磷酸マグネシウム、磷酸鉄を混合した。第2表に用いた原料の化学分析値を示す。この混合物100重量部に水5~10重量部、澱粉糊(水分80%)20重量部を加え、ニーダーで十分に混練し、真空押出成形機にてピッチ1.0mm、薄壁の厚さ0.10mmの三角セル形状を有し、65mm四方長さが120mmのハニカム柱状成形体に押出した。このハニカム成形体を乾燥後第1表に記した焼成条件で焼成し、さらに硫酸、硝酸、塩酸などにて酸処理して P_2O_5 を選択的に除去し、実施例1~13と参考例14~22のコーージェライト系セラミックハニカムを得た。

カムを得た。

第1表に示した各種コーージェライト系セラミックハニカムについて、粉末X線回折によりコーージェライト結晶を定量し、25℃から800℃の温度範囲における熱膨張係数、開気孔率、水銀圧入式ポロシメーターによりセラミックハニカム薄壁部の直径5 μm 以上の細孔容積と、加圧空気の薄壁からのリーク量を測定比較した。加圧空気の薄壁からのリーク量はコーージェライト系セラミックハニカム的一方の端面に中央に20mm×20mmの正方形の穴を有する65×65mmのゴム製パッキンを装着し、もう一方の端面に穴の無い65×65mmのゴム製パッキンを装着密閉し、前記ゴム製パッキンの穴に1.4 kg/cm²の加圧空気を導入し、加圧空気の流量を測定して単位面積当りの単位時間当りのリーク量(kg/cm²秒)とした。結果は第1表に示す通りであった。結果の若干を第1~6図にも示す。

第1表の実施例1~13と参考例14~22の結果及び第1図から明らかなように、化学組成が MgO 7.5~20.0重量%、 Al_2O_3 22.0~44.3重量%、 SiO_2 37.0

～60.0重量%、 P_2O_5 2.0～10.0重量%である焼結体を酸処理することにより、化学組成が MgO 8.0～20.5重量%、 Al_2O_3 24.0～45.0重量%、 SiO_2 40.5～61.0重量%、 P_2O_5 2.0重量%未満であり、主たる結晶相がコーゼライト相からなり、開気孔率が25%以下で、25～800℃の間の熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下である低膨脹セラミックスが得られた。第2図は95℃の1.5 Nの硫酸にて酸処理したときの酸処理時間と重量減少率の関係を示す。第3図は95℃の1.5 N硫酸にて酸処理したときの酸処理時間と各化学成分の減少率の関係を示す。第4図は95℃の1.5 N硫酸で酸処理したときの酸処理時間と熱膨脹係数との関係を示す。同図から明らかなように P_2O_5 を含む本発明の方が酸処理による熱膨脹係数の減少効果が著しいことが判る。また第5図から明らかなように、リーク量と孔の直径が5 μm 以上の細孔容積との間には高い相関が認められ、細孔容積を0.06cc/g以下にすることにより、リーク量を通常のコーゼライトの半分以下に低減することができる。第6図には実施例

6、参考例14及び16の細孔径分布曲線を示す。直径5 μm 以上の細細孔容積の小さい実施例6においては、参考例13及び16に比して第5図から明らかなようにリーク量が著しく低くなる。さらにリーク量を通常のコーゼライト以下に低減することができ、気密性、耐熱衝撃性を要求される高温構造材料として極めて優れた特性を有していた。

第7図および第8図は参考例14および参考例23の微構造組織をそれぞれ示して、多孔質であり大きな気孔が存在していることがわかる。また第9図は実施例4の微構造組織を示し、上述した参考例に比べて大きな気孔が少なく緻密質であることがわかる。また第10図は実施例4に対するCuK α 線によるX線回折チャートを示し、このチャートから主たる結晶相がコーゼライト相であることがわかる。

第1表中、*印はタルクの平均粒径が2.0 μm のもの、**印は平均粒径が10.0 μm のものを示し、その他はすべて平均粒径5.0 μm である。

第1表

	実 施 例													参 考 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
化学組成 (wt%)																							
MgO	13.4	16.3	11.9	12.6	11.7	12.4	11.9	8.6	11.5	12.4	12.3	11.4	12.4	13.8	13.8	12.6	13.3	10.3	21.0	6.0	13.0	14.1	12.9
Al_2O_3	27.5	27.8	40.2	35.8	38.7	27.3	40.1	38.3	38.4	44.8	43.1	39.4	38.2	34.8	34.8	25.6	35.9	37.5	15.0	45.1	49.1	27.7	36.1
SiO_2	58.7	55.7	47.8	51.2	51.0	53.2	47.7	53.1	49.2	42.3	42.3	47.4	50.8	51.4	51.4	51.2	49.6	34.5	61.1	45.0	35.0	56.2	48.1
P_2O_5	0.4	0.2	8.1	0.6	0.4	1.1	0.3	0.1	0.9	0.2	1.0	1.8	0.6			0.6	1.2	13.7	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
ZnO																							
Fe_2O_3										0.3	1.3												
配合割合																							
ブルーサイト			1.7																				
マグネサイト		1.5																					
タルク (5 μ)	37.2	23.0	19.2	37.1	35.9	33.1	31.0	28.9	33.2	37.5	38.0	31.2	37.1*	33.0**	39.0	37.1**	31.2	27.3	60.9	17.3	39.1	37.2	37.1**
タルク (10 μ)	2.2	10.4	19.8	9.7	2.4	8.1	22.9	18.4	8.7	28.7	26.6	8.2	9.7	10.2	10.2	9.7	10.0	7.1	9.0	21.5	38.8	9.2	9.7
水酸化アルミニウム																							
粘土	50.7	45.2	43.9	44.3	45.7	52.2	23.8	44.6	43.2	22.1	24.5	40.8	43.3	50.3	50.8	43.3	43.8	35.6	31.4	56.5	16.9	50.7	43.3
調整アルミニウム			2.4	5.0	4.0		8.3	8.1	15.8		8.1	20.0	5.0			5.0	2.0	32.0	4.7	4.7	4.9	2.9	5.0
調整マグネシウム	2.9	2.8				0.6					4.8												
調整亜鉛										4.3													
調整炭酸																							
使用条件																							
焼成温度	1410	1410	1410	1410	1410	1400	1400	1400	1379	1400	1310	1310	1410	1410	1410	1410	1410	1250	1410	1410	1410	1410	1410
保持時間 (h)	10	10	10	5	5	5	5	5	5	5	3	3	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
火 度 (h)	17'	17'	17'	16'	16'	16'	16'	16'	14'	18'	12'	12'	16'	16'	16'	18'	18'	18'	10'	16'	16'	17'	16'
酸処理条件																							
酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	未処理	未処理	硫酸	硫酸	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理
濃度 (N)	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-
温度 (°C)	80	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	-	-	95	-	-	-	-	-	-	-
酸処理時間 (分)	120	180	180	60	120	60	120	180	90	120	120	60	30	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-
重量減少率 (%)	5.3	7.8	10.3	6.3	9.9	7.6	12.9	15.9	12.8	10.7	12.0	11.8	6.0	-	-	6.3	-	-	-	-	-	-	-
焼結体特性																							
熱膨脹係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$ 25～800℃)	0.30	0.04	0.06	-0.10	-0.05	0.11	0.12	0.10	0.03	0.25	0.82	0.95	-0.11	0.62	0.61	0.10	0.65	5.64	2.15	2.50	2.32	1.10	0.63
開気孔率 (%)	23.3	24.7	25.0	21.5	19.0	17.8	20.5	20.7	17.5	20.0	17.0	15.0	16.9	26.5	24.6	21.5	23.7	1.5	2.7	3.2	2.5	13.3	16.1
5 μm 以上の孔の細孔容積 (cc/g)	0.06	-	-	0.044	0.035	0.010	-	-	0.028	-	-	0.024	0.027	0.073	0.050	0.073	-	-	-	-	0.02	0.04	0.056
コーゼライト相 (%)	95	95	95	98	97	94	93	92	95	85	85	90	93	93	93	93	93	80	80	70	70	95	93
リーク量 (1.5 $\times 10^{-4}$ cc/秒、圧力 1.4kg/cm 2)	0.110	-	-	0.057	0.024	<0.01	-	-	<0.01	-	-	<0.01	<0.01	0.239	0.152	0.131	-	-	-	-	<0.01	0.110	0.136

第 2 表

	原料の化学分析値 (wt%)										
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	lg. loss	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂
ブルーライト	62.04	0.16	0.90	0.08	—	—	34.2	1.41	0.07	1.14	1.14
マグネサイト	47.11	<0.01	1.13	0.17	—	—	51.37	0.01	0.02	0.18	0.18
タルク	30.90	1.44	59.95	1.10	—	—	5.7	0.034	0.009	0.14	0.14
アルミナ	0.002	99.17	0.013	0.015	—	—	0.08	0.34	0.002	0.022	0.022
水酸化アルミニウム	<0.01	65.41	0.02	0.01	—	—	34.33	0.20	0.01	0.01	0.01
粘土	0.56	29.37	54.36	1.57	—	—	11.42	0.081	1.12	0.30	0.30
リン酸アルミニウム	0.01	41.86	<0.01	<0.01	55.60	—	2.60	0.03	<0.01	0.01	0.01
リン酸マグネシウム	28.86	<0.06	0.16	0.02	66.53	—	3.69	0.05	<0.01	0.15	0.15
リン酸亜鉛	<0.01	0.21	0.07	<0.01	60.87	38.55	0.83	0.01	<0.01	<0.04	<0.04
リン酸鉄	—	—	—	43.02	53.01	—	3.70	0.30	—	—	—

発明の効果

本発明はコージュライトの低膨張性を維持しつつ、緻密化したもので、その応用範囲はセラミックリジェネレーター(CRG)にとどまらず、広くセラミックレキュペレーター(CRP)、セラミックターボチャージャーローター(CTR)用ハウジング、ガスタービン、原子炉炉材、種々の自動車部品例えばエンジンマフラー、エキゾーストポート、エキゾーストマニホールド及び排ガス浄化触媒担体、熱交換体、その他気密性を必要とする低熱膨張材として、十分な実用性を備えている為、産業上極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はコージュライト系セラミックハニカムのP₂O₅含有量と開気孔率及び熱膨張係数の関係を示す特性線図、

第2図は95℃で1.5N硫酸にて酸処理したときのセラミックハニカムの重量減少率の時間依存性を示す特性線図、

第3図は95℃で1.5N硫酸にて酸処理したときの

各成分の減少率の時間依存性を示す特性線図、

第4図は95℃で1.5N硫酸にて酸処理したときの熱膨張係数の時間依存性を示す特性線図、

第5図は1.4 kg/cm²加圧空気のセラミックハニカム薄壁からのリーク量と細孔の直径が5μ以上の細孔容積との相関を表わす特性線図、

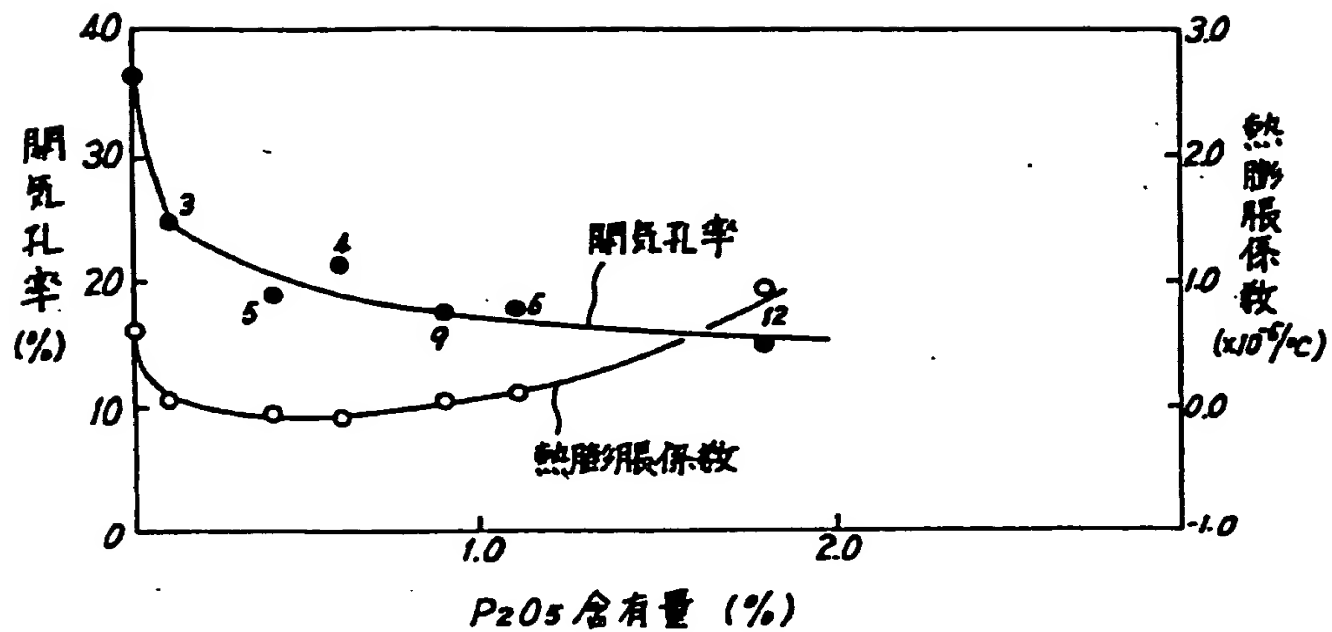
第6図は細孔径分布曲線、

第7～8図は従来の低膨脹セラミックスの微構造を示す拡大写真図、

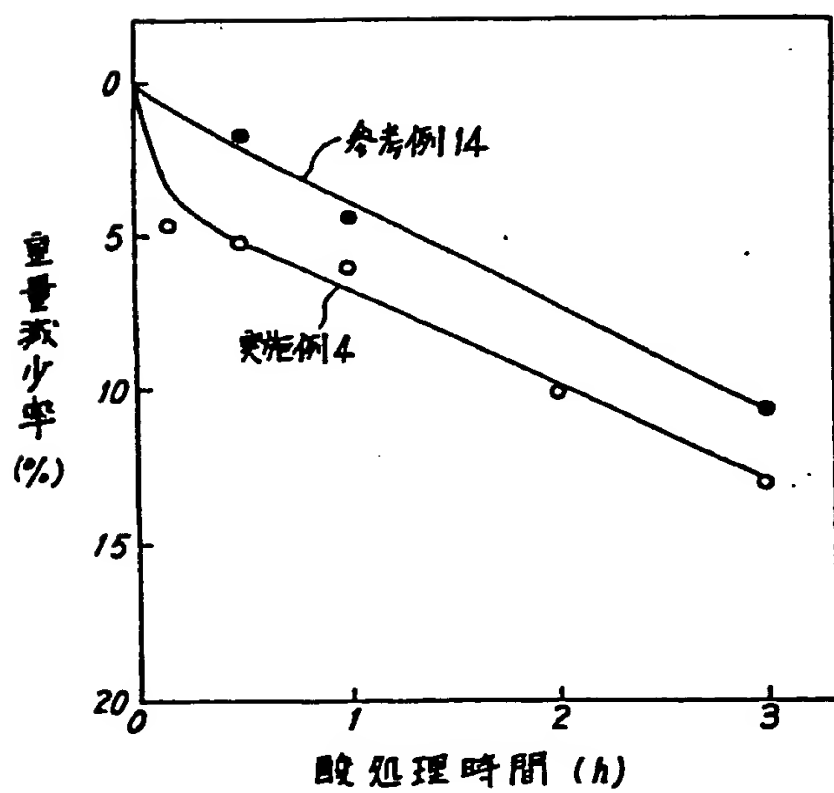
第9図は本発明の低膨脹セラミックスの微構造を示す拡大写真図、

第10図はX線回折チャートである。

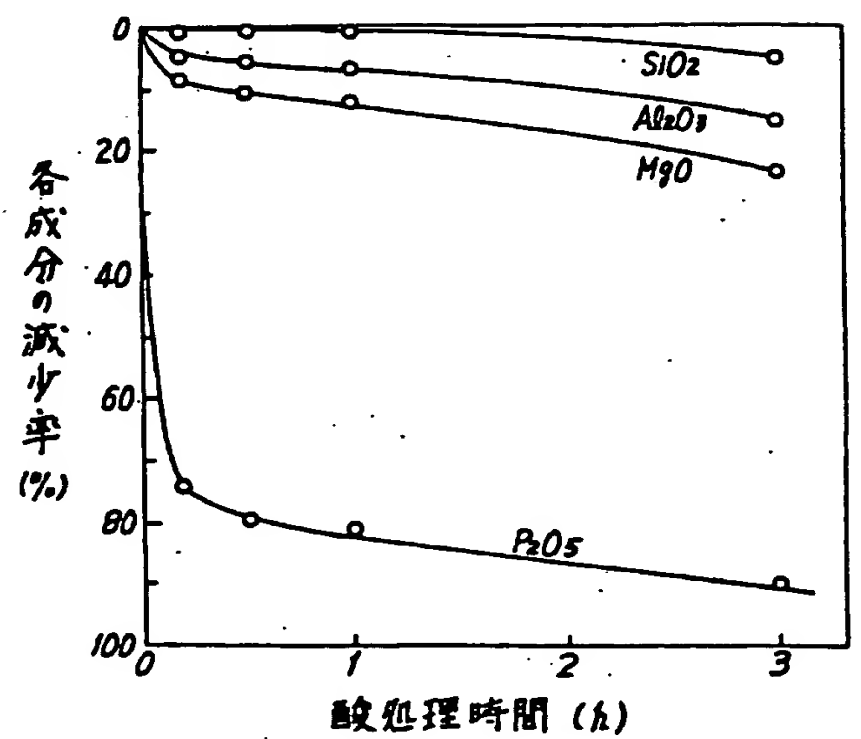
第1図



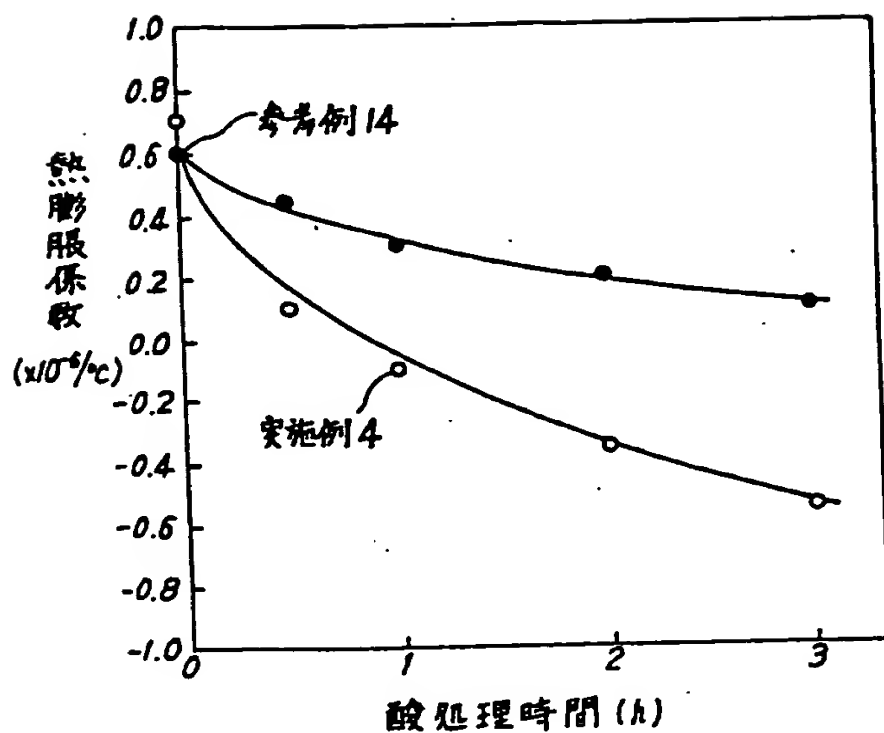
第2図



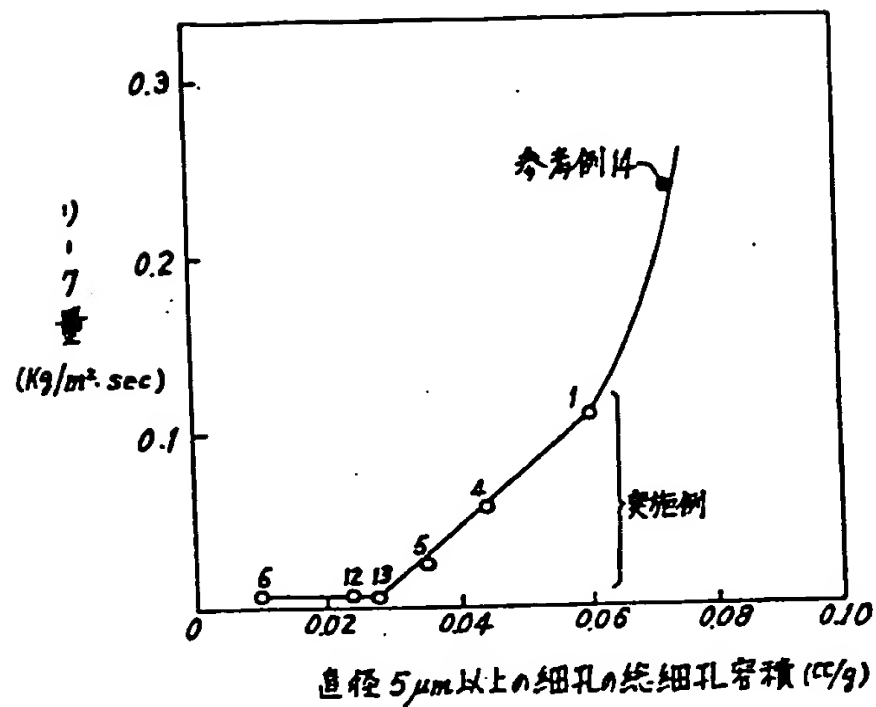
第3図



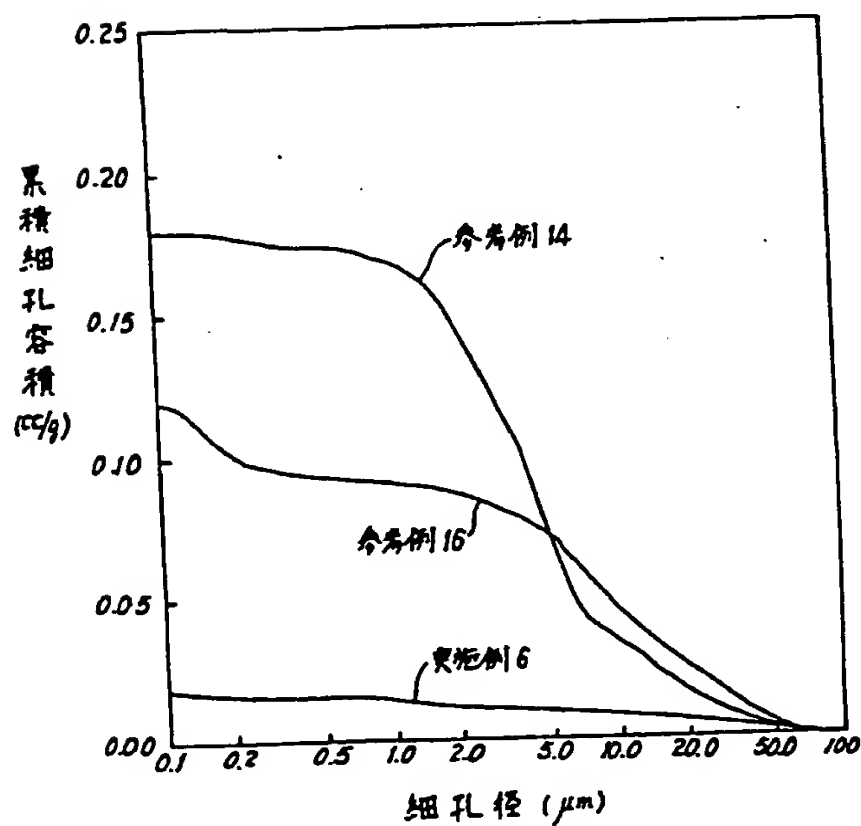
第4図



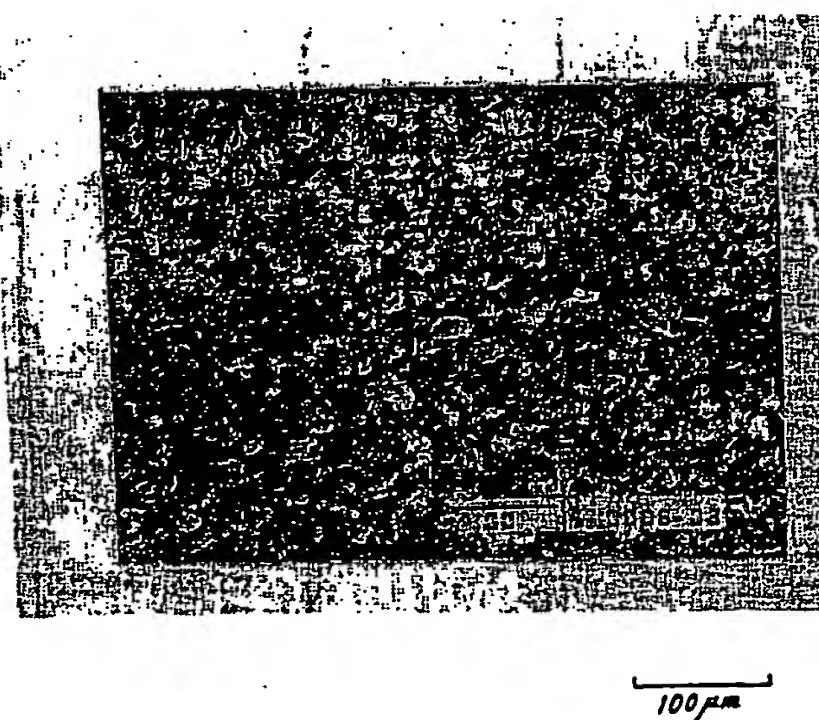
第5図



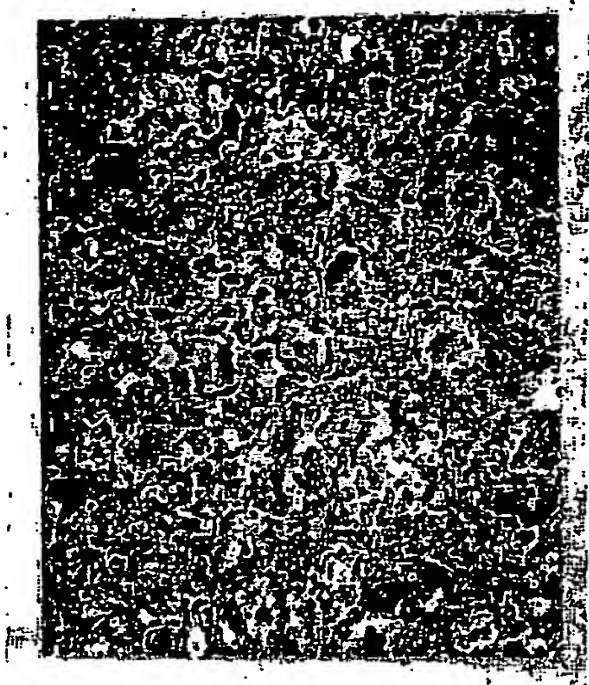
第6図



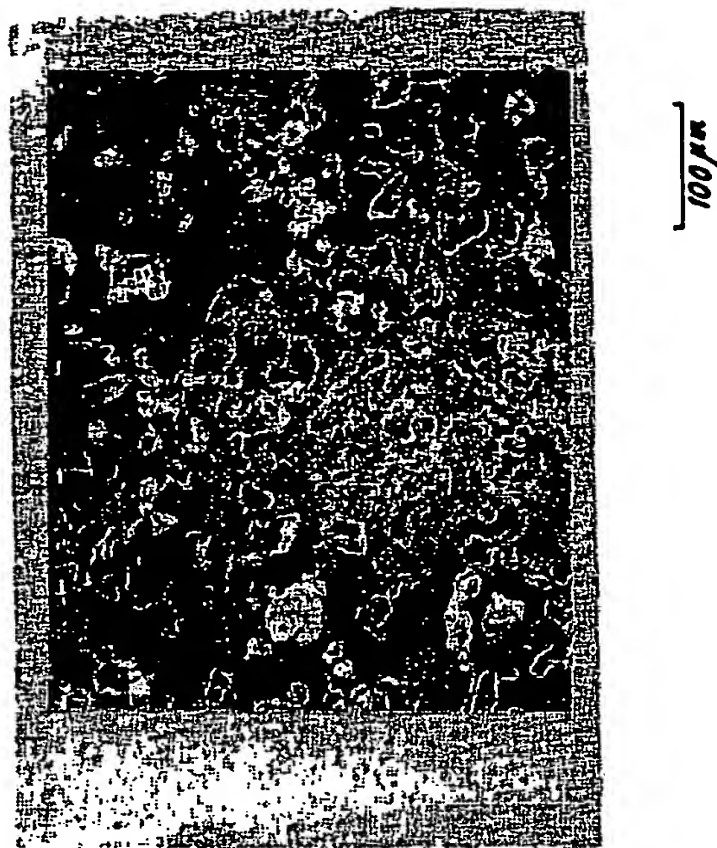
第9図



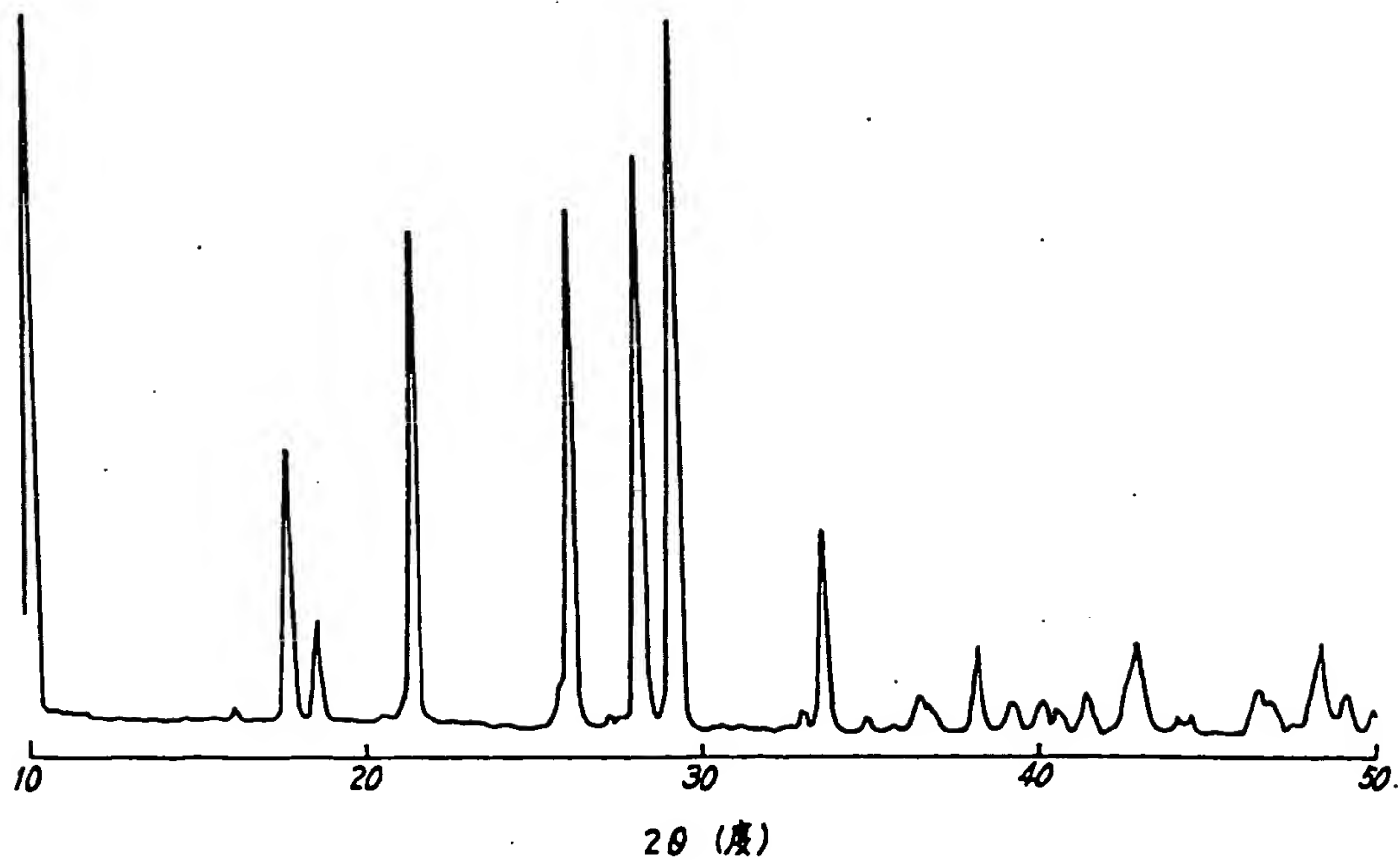
第 7 図



第 8 図



第 10 図



手 続 補 正 書

昭和61年 8月13日

特許庁長官 風 田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第 102385 号

2. 発明の名称

低膨脹セラミックスとその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 愛知県名古屋市中区須田町2番56号

名 称 (406) 日 本 母 子 株 式 会 社

代表者 小 原 敏 人

4. 代 理 人

住 所 ①100 東京都千代田区豊が岡三丁目2番4号
豊山ビルディング7階 電話 (581) 2241番 (代表)

氏 名 (5925) 弁 理 士 杉 村 曉 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁 理 士 杉 村 興 作

5. 補正の対象

明 細 書 全 文、図 面

6. 補正の内容 (別紙の通り)



5/15

ミックス。

5. 7.5 ~20重量%のMgO と、22.0~44.3重量%のAl₂O₃ と、37.0~60.0重量%のSiO₂ と2.0~10.0重量%のP₂O₅ を含有する化学組成のバッチを調製し、このバッチを成形し、成形体を焼成し、焼成体を酸処理して主としてP₂O₅ を選択的に除去することにより、P₂O₅ を2重量%未満含有し、結晶相の主成分がコーゼライト相からなる開気孔率が25% 以下、25~800 ℃の間の熱膨脹係数が1.0 ×10⁻⁶ /℃以下である低膨脹セラミックスの製造方法。
6. P₂O₅ として磷酸アルミニウム、磷酸マグネシウム、磷酸亜鉛及び磷酸鉄から成る群から選択したP₂O₅ 源を用い、MgO、Al₂O₃ 及びSiO₂ としてブルーサイト、マグネサイト、タルク、粘土、アルミナ及び水酸化アルミニウムから成る群から選択したMgO 源、Al₂O₃ 源及びSiO₂ 源の何れか一者以上を用いる特許請求の範囲第5項記載の製造方法。
7. MgO 源が平均粒径5 μm 以下である特許請

(訂正) 明 細 書

1. 発明の名称 低膨脹セラミックスとその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. P₂O₅ を2重量%未満含有し、結晶相の主成分がコーゼライト相からなり、開気孔率が25% 以下であり、25~800 ℃の間の熱膨脹係数が1.0 ×10⁻⁶ /℃以下であることを特徴とする低膨脹セラミックス。
2. 化学組成で8.0 ~20.5重量%のMgO と、24.0~45.0重量%のAl₂O₃ と、40.5~61.0重量%のSiO₂ と、2.0 重量%未満のP₂O₅ とを含有する特許請求の範囲第1項記載の低膨脹セラミックス。
3. 直径が5 μm 以上の細孔の総細孔容積が0.06cc/g 以下である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の低膨脹セラミックス。
4. コーゼライト相のMgがZn及び/又はFeにより10モル%以下置換された特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の低膨脹セラ

求の範囲第6項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は低膨脹セラミックスに関するもので、更にくわしくは、緻密質で耐熱衝撃性、気密性、さらに耐熱性にも優れたコーゼライト系緻密質低膨脹セラミックスに関するものである。

(従来の技術)

近年工業技術の進歩に伴い、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた材料の要求が増加している。セラミックスの耐熱衝撃性は、材料の熱膨脹率、熱伝導率、強度、弾性率、ポアソン比等の特性に影響されると共に、製品の大きさや形状、さらに加熱、冷却状態即ち熱移動速度にも影響される。

耐熱衝撃性に影響するこれらの諸因子のうち特に熱膨脹係数の寄与率が大であり、とりわけ、熱移動速度が大であるときには熱膨脹係数のみに大きく左右されることが知られており、耐熱衝撃性に優れた低膨脹材料の開発が強く望まれている。

従来比較的低膨脹なセラミック材料として、コ

ージェライトが知られているが、一般にコージェライトは、緻密焼結化が難しく、特に室温から800℃までの熱膨脹係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるような低膨脹性を示すコージェライト素地では、カルシア、アルカリ、カリ、ソーダのような融剤となるべき不純物量を極めて少量に限定する必要があるためガラス相が非常に少なく多孔質になる。特に近年自動車排気ガス浄化用触媒担体として使用されているコージェライト質ハニカム構造体は、室温から800℃までの熱膨脹係数が $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを必要とするため、不純物の少ないタルク、カオリン、アルミナ等の原料が使用され、コージェライト焼結体の気孔率はせいぜい25~45%の範囲のものしか得られない。

従ってこのようなコージェライトセラミックスを例えば、ハニカム構造にして回転蓄熱式熱交換体に応用した場合、その開気孔率が大きいことためハニカム構造体貫通孔を形成する隔壁表面の気孔、特に連通気孔を通して加熱流体と熱回収側流体との相互間に流体のリークが発生し、熱交換効率及

び熱交換体が使用されるシステム全体の効率が低下する重大な欠点を有している。また、ターボチャージャーローターのハウジングエキゾーストマニホールド等に応用した場合、開気孔率が大きいことため、圧力の高い空気が漏れてしまい重大な欠点となる。このようなことから耐熱衝撃性に優れた、低膨脹で緻密質なコージェライトセラミックスが強く望まれていた。

本発明の目的は、熱膨脹係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下と低膨脹で開気孔率が25%以下の緻密なコージェライト系セラミックスおよびその製造方法を提供しようとするものである。

従来緻密なコージェライトセラミックスを得る方法としては、コージェライト組成のバッチ調合物を熔融して成形後、結晶化処理を行い、ガラスセラミックス化する方法が知られている。例えば、1977年発行の「ジャーナル・オブ・ザ・カナディアン・セラミック・ソサエティ」第46巻に掲載されたトッピングとマースィの論文は、コージェライトの SiO_2 の20重量%以内を AlPO_4 で置換したも

のを提案している。同論文によれば、 AlPO_4 を添加した原料主成分を1600℃で融解後冷却したコージェライトガラスを生成し、再加熱後冷却してコージェライトの結晶を生成させている。得られるコージェライトは緻密であるが、析出するコージェライト結晶相の配向を制御できないため熱膨脹係数が小さいものでも $2.15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と未だ大きい欠点がある。

特開昭59-13741号公報と特開昭59-92943号公報の発明は、 Y_2O_3 又は ZnO を添加した主原料成分に B_2O_3 及び/又は P_2O_5 を添加し、焼成して得た結晶化ガラス成分を2~7 μ に微粉砕してガラスフリットとし、所要形状に成形後、再度焼成結晶化させてなる結晶化ガラス体を提案している。このものは熱膨脹係数が $2.4 \sim 2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きい欠点がある。

コージェライトセラミックスが低膨脹性を示す理由は、例えば昭和50年(1975年)5月27日にアーウィン・エム・ラッチマン他に与えられた「アニソトロピック・コージェライトモノリス」とい

う名称の米国特許第3,885,977号明細書(対応日本出願:特開昭50-75611号公報)に開示されているように、板状粘土、積層粘土に起因する平面的配向により、焼成後のコージェライトセラミックスが、配向して形成されるためであり、このためガラスセラミックス化による緻密質コージェライトでは $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上の高い熱膨脹係数となる。

(問題点を解決するための手段)

本発明の低膨脹セラミックスは、 P_2O_5 を2%未満含有し、結晶相の主成分がコージェライト相からなり、開気孔率が25%以下であり、25~800℃の間の熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

好適な化学組成は、8.0~20.5重量%の MgO と、24.0~45.0重量%の Al_2O_3 と、40.5~61.0重量%の SiO_2 と、2.0重量%未満の P_2O_5 とを含有するものである。

直径が5 μm 以上の細孔の総細孔容積は約0.06cc/g以下である。

コージェライト相のMgはZn及びFeの何れか一方

又は双方により10モル%以下置換された鉄コージェライト、亜鉛コージェライト又は鉄亜鉛コージェライトであっても良い。

本発明の低膨脹セラミックスは、7.5～20重量%の MgO と、22.0～44.3重量%の Al_2O_3 と、37.0～60.0重量%の SiO_2 と2.0～10.0重量%の P_2O_5 を含有する化学組成のバッチを調製し、調製したバッチをスリップキャスト等の鋳込み成形、押出成形等の可塑成形、プレス成形等の加圧成形により任意の形状の成形体とし、この成形体を乾燥後、1250～1450℃にて2～20h焼成し、この焼成体を酸処理して主として P_2O_5 を選択的に除去することによって製造される。

P_2O_5 として磷酸アルミニウム、磷酸マグネシウム、磷酸亜鉛及び磷酸鉄から成る群から選択した P_2O_5 源を用いると好適である。

MgO 、 Al_2O_3 及び SiO_2 として、ブルーサイト、マグネサイト、タルク、粘土、アルミナ及び水酸化アルミニウムから成る群から選択した MgO 源、 Al_2O_3 源及び SiO_2 源の何れか一者以上を用いると好適で

バッチの化学組成を MgO 7.5～20重量%、 Al_2O_3 22.0～44.3重量%、 SiO_2 37.0～60重量%、 P_2O_5 2.0～10.0重量%と限定した理由は、この範囲を超えては、コージェライト相が十分に生成しないため、高膨脹化してしまうためであり、酸処理後焼結体の化学組成を MgO 8.0～20.5重量%、 Al_2O_3 24.0～45.0重量%、 SiO_2 40.5～61.0重量%、 P_2O_5 2重量%未満としたのは開気孔率25%以下、25～800℃の熱膨脹係数が $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の緻密質低膨脹セラミックスとならないためである。

焼成温度が1250℃以下ではコージェライト相が十分に生成せずまた1450℃より大では軟化変形してしまう。同様に焼成時間が2hより短くではコージェライト相が十分に生成せず、20h以上では温度にもよるが軟化による変形が起こる。

また残存している開気孔の直径が5 μm 以上の総細孔容積を0.06cc/g以下に限定した理由は、加圧したガスのリーク量が開気孔率5 μm 以上の総細孔容積に依存し、0.06cc/g以下にすることにより、従来のコージェライトの半分以下のリーク量

ある。

MgO 源の平均粒径は5 μm 以下であることが好ましい。

(作 用)

本発明はコージェライト相中に P_2O_5 を2～10重量%、 AlPO_4 として固溶させることにより、開気孔率が15%以下の緻密質で低膨脹なコージェライト系セラミックスを元にして、更に酸処理することにより P_2O_5 を選択的に除去して2重量%未満とし25～800℃の熱膨脹係数が $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下、開気孔率25%以下の緻密質低膨脹セラミックスが得られることを新規に見出したことによる。 P_2O_5 を2重量%以上と限定した理由は、それ以下では、緻密化に十分な液相が生じないため緻密化しないためであり、 P_2O_5 10重量%以下に限定した理由は、それ以上では、 P_2O_5 が AlPO_4 としての固溶限を超えてしまい高膨脹化するためである。酸処理後の P_2O_5 を2%未満としたのは、それ以上では酸処理による低膨脹化の効果が十分に得られないためである。

に抑制することができるためである。

またコージェライト相 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ の Mg は、10モル%まで、 Zn および/または Fe で置換されていても本発明に規定するコージェライト系セラミックスと同等の特性のコージェライト系セラミックスを得ることができる。

熱処理時間を1150℃～焼成温度に限定した理由は1150℃未満の温度では、酸処理によって生じた焼結体中の欠陥が消滅しないためであり、焼成温度より高温では、再焼結が起こって微構造が大幅に変化し所期特性が得られないからである。

P_2O_5 源を、リン酸アルミニウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸鉄から選ばれるリン酸塩化合物一種または二種以上の組合せとした理由は、リン酸は液体であるため混合が難しく、不均一になってしまうためである。またリン酸ではコージェライトの生成温度以下の低温で局所的に熔融して巨大なボアを生成してしまうためこれらの融点の比較的高く水等に不溶性のリン酸塩化合物の形態で添加することが望ましい。

MgO、 Al_2O_3 、 SiO_2 源をブルーサイト、マグネサイト、タルク、粘土、アルミナ、水酸化アルミニウムから選んだ理由は、これらの原料から作られた、コージェライト系セラミックスが特に低膨脹化するためであるが、さらにMgO源が酸化マグネシウム、 SiO_2 源がシリカ等から選定されても良い。

MgO源原料の平均粒径を $5\mu m$ 以下としたのは、コージェライトセラミックスでは、焼結後MgO源原料粒子の形骸ポアが残存して、開気孔の原因となるためMgO源原料の平均粒径を $5\mu m$ 以下に限定することにより、 $5\mu m$ より大きい開気孔を抑制することができ、本発明の目的である、気密性の高いコージェライトセラミックスが得られるためである。

(実施例)

以下本発明を例につきさらに詳細に説明する。

実施例1～13と参考例14～22

後掲の第1表に記載する調合割合に従って予め粒度調整したブルーサイト、マグネサイト、タル

ク、アルミナ、水酸化アルミニウム、粘土、磷酸アルミニウム、磷酸マグネシウム、磷酸鉄を混合した。第2表に用いた原料の化学分析値を示す。この混合物100重量部に水5～10重量部、澱粉糊(水分80%)20重量部を加え、ニーダーで十分に混練し、真空押出成形機にてピッチ1.0mm、薄壁の厚さ0.10mmの三角セル形状を有し、65mm四方長さが120mmのハニカム柱状成形体に押出した。このハニカム成形体を乾燥後第1表に記した焼成条件で焼成し、さらに硫酸、硝酸、塩酸などにて酸処理して P_2O_5 を選択的に除去し、実施例1～13と参考例14～22のコージェライト系セラミックハニカムを得た。

第1表に示した各種コージェライト系セラミックハニカムについて、粉末X線回折によりコージェライト結晶を定量し、25℃から800℃の温度範囲における熱膨脹係数、開気孔率、水銀圧入式ポロシメーターによりセラミックハニカム薄壁部の直径 $5\mu m$ 以上の細孔の総孔容積と、加圧空気の薄壁からのリーク量を測定比較した。加圧空気の

薄壁からのリーク量はコージェライト系セラミックハニカムの一方向の端面に中央に $20mm \times 20mm$ の正方形の穴を有する $65 \times 65mm$ のゴム製パッキンを装着し、もう一方の端面に穴の無い $65 \times 65mm$ のゴム製パッキンを装着密閉し、前記ゴム製パッキンの穴に $1.4 kg/cm^2$ の加圧空気を導入し、加圧空気の流量を測定して単位面積当りの単位時間当りのリーク量(kg/m^2 秒)とした。結果は第1表に示す通りであった。結果の若干を第1～6図にも示す。

第1表の実施例1～13と参考例14～22の結果及び第1図から明らかなように、化学組成がMgO7.5～20.0重量%、 Al_2O_3 22.0～44.3重量%、 SiO_2 37.0～60.0重量%、 P_2O_5 2.0～10.0重量%である焼結体を酸処理することにより、化学組成がMgO8.0～20.5重量%、 Al_2O_3 24.0～45.0重量%、 SiO_2 40.5～61.0重量%、 P_2O_5 2.0重量%未満であり、結晶相の主成分がコージェライト相からなり、開気孔率が25%以下で、25～800℃の間の熱膨脹係数が $1.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ 以下である低膨脹セラミックスが得られた。第2図は実施例4と参考例14の調合物

を第1表に示した条件にて焼成した焼結体を95℃の1.5Nの硫酸にて酸処理したときの酸処理時間と重量減少率の関係を示す。第3図は実施例4の調合物を第1表に示した条件にて焼成した焼結体を95℃の1.5N硫酸にて酸処理したときの酸処理時間と各化学成分の減少率の関係を示す。第4図は実施例4と参考例14の調合物を第1表に示した条件にて焼成した焼結体を95℃の1.5N硫酸で酸処理したときの酸処理時間と熱膨脹係数との関係を示す。同図から明らかなように P_2O_5 を含む本発明の方が酸処理による熱膨脹係数の減少効果が著しいことが判る。また第5図から明らかなように、リーク量と孔の直径が $5\mu m$ 以上の細孔の総細孔容積との間には高い相関が認められ、直径が $5\mu m$ 以上の細孔の総細孔容積を0.06cc/g以下にすることにより、リーク量を通常のコージェライトの半分以下に低減することができる。第6図には実施例6、参考例14及び16の細孔径分布曲線を示す。直径 $5\mu m$ 以上の細孔の総細孔容積の小さい実施例6にあっては、参考例14に比して第5図から明

らかなようにリーク量が著しく低くなる。さらに第5図より $5\mu\text{m}$ 以上の細孔の総細孔容積を 0.06cc/g 以下にすることによりリーク量を通常のコージェライト以下に低減することができ、気密性、耐熱衝撃性を要求される高温構造材料として極めて優れた特性を有していた。

第7図および第8図は参考例14および参考例23の微構造組織をそれぞれ示して、多孔質であり大きな気孔が存在していることがわかる。また第9図は実施例13の微構造組織を示し、上述した参考例に比べて大きな気孔が少なく緻密質であることがわかる。また第10図は実施例4に対する $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折チャートを示し、このチャートから主たる結晶相がコージェライト相であることがわかる。

第1表中、*印はタルクの平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ のもの、**印は平均粒径が $10.0\mu\text{m}$ のものを示し、その他はすべて平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ である。

第1表

実 施 例														参 考 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
化学組成 (wt%)	H_2O 13.4 Al_2O_3 27.5 SiO_2 58.7 P_2O_5 0.4 ZnO 0.4 Fe_2O_3	16.3 27.8 55.7 0.2	11.9 40.2 47.8 0.1	12.6 35.6 51.2 0.6	11.9 35.7 51.0 0.4	13.4 27.3 58.2 1.1	11.9 40.1 47.1 0.3	8.5 38.3 53.1 0.1	11.5 38.4 49.2 0.9	12.4 44.8 42.3 0.2	12.3 43.1 42.3 1.3	11.4 38.4 47.4 1.8	12.4 44.8 42.3 0.6	13.8 34.8 51.4	13.8 34.8 51.4	12.6 35.6 51.2 0.6	13.3 35.9 49.6 1.2	10.3 37.5 52.2 13.7	21.0 45.1 34.1 2.9	6.0 45.1 48.0 2.9	13.0 49.1 35.0 2.9	14.1 49.1 36.2 2.0	12.9 48.1 38.1 2.9
配合割合 (重量%)	ブルーサイト 37.2 9.2 タルク(5 μ) 10.4 アルミナ 50.7 水酸化アルミニウム 45.2 粘土 2.9 酸化アルミニウム 2.9 酸化マグネシウム 2.9 酸化鉄 2.9	8.5 33.0 10.4 19.8 45.2 45.2 2.9	8.7 19.2 19.8 48.9 3.4 3.4	37.0 9.7 48.3 5.0	35.9 9.4 46.7 8.0	33.1 8.1 52.2 6.6	38.0 23.9 28.8 8.3	28.9 18.4 44.6 8.1	31.2 8.7 43.2 15.0	37.5 26.7 22.1 4.3	35.0 25.6 24.5 8.1	31.2 8.2 40.6 20.0	37.0 9.7 48.3 5.0	39.0 10.2 50.8	39.0 10.2 50.8	37.0 9.7 48.3 5.0	38.2 10.0 49.8 2.0	27.3 7.1 35.6 30.0	60.9 9.0 31.4 4.7	17.3 21.5 56.5 4.7	39.4 38.8 16.9 4.9	37.2 9.2 50.7 2.9	37.0 9.7 48.3 5.0
焼成条件 ($^\circ\text{C}$)	1410 10 17'	1410 10 17'	1410 10 17'	1410 5 16'	1410 5 16'	1400 5 16'	1400 5 16'	1400 5 16'	1370 5 14'	1400 5 16'	1310 5 12'	1310 5 12'	1410 5 16'	1410 5 16'	1410 5 16'	1410 5 16'	1410 5 16'	1250 5 10'	1410 5 16'	1410 5 16'	1410 5 16'	1410 5 16'	1410 5 16'
焼成時間 (分)	120 5.3	180 7.8	180 10.3	180 6.3	180 9.9	180 7.6	180 12.9	180 15.9	180 12.8	180 10.7	180 12.0	180 11.8	180 6.0	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理
焼成雰囲気 ($^\circ\text{C}$)	2.0 80 120 5.3	1.0 95 180 7.8	1.0 95 180 10.3	1.5 95 60 6.3	1.5 95 120 9.9	1.5 95 60 7.6	1.5 95 120 12.9	1.5 95 180 15.9	1.5 95 90 12.8	1.5 95 120 10.7	1.5 95 120 12.0	1.5 95 60 11.8	2.0 95 30 6.0	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理	未処理
焼成圧力 ($\times 10^{-3}\text{kg/cm}^2$)	0.30	0.04	0.06	-0.10	-0.05	0.11	0.12	0.10	0.03	0.85	0.82	0.95	-0.11	0.62	0.61	0.10	0.65	5.64	2.15	2.50	2.32	1.10	0.68
焼成圧力 ($\times 10^{-3}\text{kg/cm}^2$)	23.3	24.7	25.0	21.5	19.0	17.8	20.5	20.7	17.5	20.0	17.0	15.0	16.9	36.5	34.6	21.5	33.7	1.5	2.7	3.2	2.5	13.3	16.1
5 μm 以上の孔の 総細孔容積 (cc/g)	0.06	-	-	0.044	0.035	0.010	-	-	0.028	-	-	0.024	0.027	0.073	0.060	0.073	-	-	-	-	0.02	0.04	0.050
コージェライト相 (%)	95	95	95	98	97	94	93	92	95	85	85	90	98	98	98	98	98	80	80	78	78	95	98
リーク量(cc/cm^2 、 圧力 $1.4\text{kg}/\text{cm}^2$)	0.110	-	-	0.057	0.024	<0.01	-	-	<0.01	-	-	<0.01	<0.01	0.239	0.152	0.131	-	-	-	-	<0.01	0.110	0.131

第 2 表

	原料の化学分析値 (wt%)										
	WgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZrO	lg. loss	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂
ブルーサイト	62.04	0.16	0.90	0.08	—	—	34.2	1.41	0.07	1.14	1.14
マグネサイト	47.11	<0.01	1.13	0.17	—	—	51.37	0.01	0.02	0.18	0.18
タルク	30.90	1.44	59.95	1.10	—	—	5.7	0.034	0.009	0.14	0.14
アルミナ	0.002	99.17	0.013	0.015	—	—	0.08	0.34	0.002	0.022	0.022
水酸化アルミニウム	<0.01	65.41	0.02	0.01	—	—	34.33	0.20	0.01	0.01	0.01
粘土	0.56	29.37	54.36	1.57	—	—	11.42	0.081	1.12	0.30	0.30
リン酸アルミニウム	0.01	41.86	<0.01	<0.01	55.60	—	2.60	0.03	<0.01	0.01	0.01
リン酸マグネシウム	28.86	<0.06	0.16	0.02	66.53	—	3.69	0.05	<0.01	0.15	0.15
リン酸亜鉛	<0.01	0.21	0.07	<0.01	60.87	38.55	0.83	0.01	<0.01	<0.04	<0.04
リン酸鉄	—	—	—	43.02	53.01	—	3.70	0.30	—	—	—

(発明の効果)

本発明はコージュライトの低膨脹性を維持しつつ、緻密化したもので、その応用範囲はセラミックリジェネレーター(CRG)にとどまらず、広くセラミックレキュベレーター(CRP)、セラミックターボチャージャーローター(CTR)用ハウジング、ガスタービン、原子炉炉材、種々の自動車部品例えばエンジンマフラー、エキゾーストポート、エキゾーストマニホールド及び排ガス浄化触媒担体、熱交換体、その他気密性を必要とする低熱膨脹材として、十分な実用性を備えている為、産業上極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はコージュライト系セラミックハニカムのP₂O₅含有量と開気孔率及び熱膨脹係数の関係を示す特性線図、

第2図は95℃で1.5N硫酸にて酸処理したときのセラミックハニカムの重量減少率の時間依存性を示す特性線図、

第3図は95℃で1.5N硫酸にて酸処理したときの

各成分の減少率の時間依存性を示す特性線図、

第4図は95℃で1.5N硫酸にて酸処理したときの熱膨脹係数の時間依存性を示す特性線図、

第5図は1.4 kg/cm²加圧空気のセラミックハニカム薄壁からのリーク量と細孔の直径が5 μ以上の細孔容積との相関を表わす特性線図、

第6図は細孔径分布曲線、

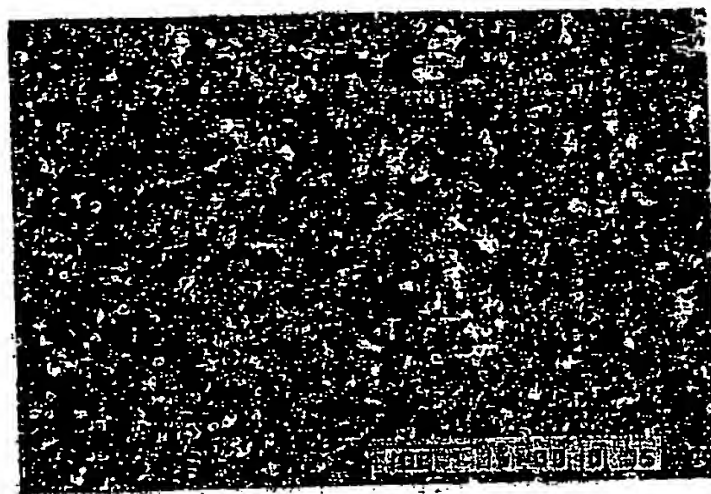
第7～8図は従来の低膨脹セラミックスの微構造を示す拡大写真図、

第9図は本発明の低膨脹セラミックスの微構造を示す拡大写真図、

第10図はX線回折チャートである。

第 9 図

(訂正図)



100 μ m